# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images,
Please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

**DERWENT-**

1999-381805

ACC-NO: DERWENT-

WEEK:

199932

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Insulating film of <u>capacitor</u> in semiconductor device - has laminated layered structure comprising silicon nitride films and silicon oxide film formed on substrate electrode

PATENT-ASSIGNEE: OKI ELECTRIC IND CO LTD[OKID]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0318197 (November 19, 1997)

**PATENT-FAMILY:** 

PUB-NO

PUB-DATE LANGUAGE PAGES MAIN-IPC

JP 11150246 A June 2, 1999 N/A

007

H01L 027/108

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DESCRIPTOR APPL-NO

APPL-DATE

JP 11150246A N/A

1997JP-0318197 November 19, 1997

INT-CL (IPC): H01L021/318, H01L021/822, H01L021/8242, H01L027/04, H01L027/108

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11150246A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A three layered structure is formed by laminating a silicon nitride films (3a,3c) and a silicon oxide film (3b) in- between them on a substrate electrode (2). The thickness of the silicon oxide film is 3 nm or more.

USE - Used for forming capacitors in semiconductor devices.

ADVANTAGE - The structure prevents deterioration of film by mechanical stress. The appropriate thickness of silicon oxide film prevents leakage current. The nitride films enhances electric constant.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the structure of <u>capacitor</u> with insulating film. (2) Substrate electrode; (3a,3c) Silicon nitride films; (3b) Silicon oxide film.

CHOSEN-

DRAWING:

Dwg. 1/6

TITLE-

INSULATE FILM <u>CAPACITOR</u> SEMICONDUCTOR DEVICE LAMINATE LAYER STRUCTURE COMPRISE SILICON NITRIDE FILM SILICON OXIDE

TERMS:

FILM FORMING SUBSTRATE ELECTRODE

DERWENT-CLASS: L03 U12

CPI-CODES: L04-C12A; L04-C12B; L04-C14A;

EPI-CODES: U12-C02;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-112470

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-286546

#### (19) 日本国特許庁 (JP)

### (12) 公開特許公報(A)

#### (11)特許出顧公閱番号

## 特開平11-150246

(43)公開日 平成11年(1999)6月2日

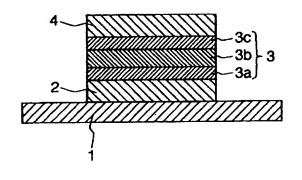
(51) Int.CL.6		識別記号	F	I										
H01L	27/108		н	1 L	27	27/10			651					
	21/8242				21	/318				С				
	27/04				27	27/04		С						
	21/822													
// H01L	21/318													
			:	審查請	求	未請求	謝	求項(	の数13	OL	,	(全 '	7 頁)	)
(21)出願番り	身	<b>特顧平9</b> -318197	(71	)出質	人	0000002		Wa Ca	<b></b>					
(22)出顧日		平成9年(1997)11月19日					き 区	虎ノド	引丁	目7番	12	身		
			(72	(72)発明	者	高橋 I 東京都			91丁	目7番	12	身神師	饭工	

#### (54) 【発明の名称】 半導体装置のキャパシタ絶縁膜およびその製造方法

#### (57)【要約】

【課題】 3層構造の場合には、薄型化した場合にもキャパシタの静電容量を確保し、かつ、良好な絶縁性を保つことができるキャパシタ絶縁膜を提供することを目的 (課題)とする。

【解決手段】 基板1上に高濃度に不純物を含んだボリシリコンにより下層電極2を形成し、この下層電極2上に3層構造の絶縁膜3を形成し、最後に絶縁膜3上に上層電極4を下層電極2と同じく不純物を含むボリシリコンにより形成することにより構成されている。絶縁膜3は、下層電極2個から順に、第1のシリコン窒化膜(Sis M)3a、シリコン酸化膜(Si02)3b、第2のシリコン窒化膜(Sis M)3cが重ねて構成されるN/O/Nの3層構造である。シリコン酸化膜3bの膜厚は3nm以上確保されており、第1、第2のシリコン窒化膜3a,3cの膜厚はほぼ等しくなるよう設定されている。



秦株式会社内 (74)代理人 弁理士 小岩井 雅行 (外2名) 1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン酸化膜とシリコン窒化膜とから 構成され、下層、上層の電極間に配置される半導体装置 のキャパシタ絶縁膜において、

前記下層電極に、第1のシリコン窒化膜、シリコン酸化 膜、第2のシリコン窒化膜を順に積層して構成される3 層構造であることを特徴とする半導体装置のキャパシタ 絶縁膜。

【請求項2】 前記シリコン酸化膜の厚さは3 nm以上 であることを特徴とする請求項1に記載のキャパシタ絶 10 绿膜。

【請求項3】 前記第1、第2のシリコン窒化膜の膜厚 が互いにほぼ等しいことを特徴とする請求項1に記載の キャパシタ絶縁膜。

【請求項4】 シリコン酸化膜とシリコン窒化膜とから 構成され、下層、上層の電極間に配置される半導体装置 のキャパシタ絶縁膜製造方法において、

前記下層電極上に、第1のシリコン窒化膜を形成する段 階と、

する段階と、

前記シリコン酸化膜上に、第2のシリコン窒化膜を形成 する段階とを有し、これらの段階が順に実行されること を特徴とする半導体装置のキャパシタ絶縁膜製造方法。

【請求項5】 前記第1のシリコン窒化膜を形成する段 階では、前記下層電極を熱窒化した後、LPCVD法に よりシリコン窒化膜を堆積することを特徴とする請求項 4に記載のキャパシタ絶縁膜製造方法。

【請求項6】 前記第1のシリコン窒化膜を形成する段 階では、ロードロック式のLPCVD法によりシリコン 30 窒化膜を堆積することを特徴とする請求項4に記載のキ ャパシタ絶縁膜製造方法。

【請求項7】 前記シリコン酸化膜を形成する段階で は、CVD法によりシリコン酸化膜を堆積した後、酸化 雰囲気中でアニールすることを特徴とする請求項4~6 のいずれかに記載のキャパシタ絶縁膜製造方法。

【請求項8】 前記シリコン酸化膜を形成する段階で は、CVD法によりシリコン酸化膜を堆積した後、アン モニアガス中でアニールし、その後、酸化雰囲気中でア ニールすることを特徴とする請求項4~6のいずれかに 40 記載のキャパシタ絶縁膜製造方法。

【請求項9】 シリコン酸化膜とシリコン窒化膜とから 構成され、下層、上層の電極間に配置される半導体装置 のキャパシタ絶縁膜製造方法において、

前記下層電極上に、ジクロールシランとアンモニアとを 原料としてLPC VD法により600~700℃の範囲 でシリコン窒化膜を形成する段階と、

前記シリコン窒化膜上に、シリコン酸化膜を形成する段 階とを備え、これらの段階が順に実行されることを特徴 とする半導体装置のキャパシタ絶縁膜製造方法。

【請求項10】 前記シリコン窒化膜を形成する段階で は、650~700℃の範囲で処理されることを特徴と する請求項9に記載のキャパシタ絶縁膜製造方法。

【請求項11】 前記シリコン窒化膜を形成する段階で は、ジクロールシランに対するアンモニアの流量比が1 ~5の範囲で処理されることを特徴とする請求項9また は10のいずれかに記載のキャパシタ絶縁膜製造方法。 【請求項12】 シリコン酸化膜とシリコン窒化膜とか ら構成され、下層、上層の電極間に配置される半導体装

前記下層電極上に、ジクロールシランとアンモニアとを 原料としてLPCVD法によりジクロールシランに対す るアンモニアの流量比が1~5の範囲でシリコン窒化膜 を形成する段階と、

置のキャパシタ絶縁膜製造方法において、

前記シリコン窒化膜上に、シリコン酸化膜を形成する段 階とを備え、これらの段階が順に実行されることを特徴 とする半導体装置のキャパシタ絶縁膜製造方法。

【請求項13】 前記シリコン窒化膜を形成する段階で は、600~700℃の範囲で処理されることを特徴と 前記第1のシリコン窒化膜上に、シリコン酸化膜を形成 20 する請求項12に記載のキャバシタ絶縁膜製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、IC等の半導体 装置に含まれるキャパシターの絶縁膜の構造、およびそ の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】半導体装置に含まれるキャパシターは、 不純物を含むポリシリコンである下層電極の上に絶縁膜 を形成し、その絶縁膜上に不純物を含むポリシリコンに より上層電極を形成して構成される。従来の絶縁膜は、 シリコン酸化膜(SiOz)とシリコン窒化膜(SiaNa)との組 み合わせからなり、O/N(酸化膜/窒化膜)の2層構 造、あるいはO/N/O(酸化膜/窒化膜/酸化膜)の3 層構造である。いずれの構成でも、酸化膜の厚さは3mm 程度、窒化膜の厚さは30~1000の厚さである。シリコ ン窒化膜は、ジクロールシラン(SiH2Cl2)あるいはモノ シラン(SiH4)と、アンモニア(NH3)とを用いて低圧化学 気相成長法(LPCVD法)により形成されている。

【0003】シリコン窒化膜の形成時、ジクロールシラ ンとアンモニアとを用いる場合には反応の下限温度が約 600℃であるが、温度が高いほど膜の形成速度が速いた め、従来は700℃~750℃で形成されている。また、ジク ロールシランに対するアンモニアの流量比(NHs/SilbC 12)は、10~100程度に設定されている。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】半導体装置の小型化に 伴って小さい電極面積で大きな静電容量を確保するため に絶縁膜には薄い膜が求められているが、一方で絶縁性 を確保するためには所定の膜厚が必要とされる。上述し 50 たO/N/Oの3層構造の従来の絶縁膜は、2層のシリ

コン酸化膜を有しているため絶縁膜全体に占める酸化膜 の割合が大きいが、シリコン酸化膜はシリコン窒化膜と 比較すると誘電率が低いため、絶縁膜全体の平均誘電率 が比較的低く、一定の膜厚で得られる静電容量は比較的 小さくなる。また、従来の3層構造の絶縁膜では、両側 で電極に接して形成されたシリコン酸化膜の不純物に対 するブロック性が低く、かつ、その機械的な強度、凹凸 の影響にも弱いため、ポリシリコン電極からの不純物が 酸化膜中に拡散したり、外部からの応力がかかった場 合、あるいは三次元構造の電極や表面に凹凸がある電極 10 を用いる場合に、絶縁性が低下し、特に絶縁膜が薄い場 合にはこの低下が顕著となる。

【0005】一方、従来のO/Nの2層構造で、従来の 製法により薄い絶縁膜を形成すると、電圧印加により絶 縁膜が破壊するまでの寿命が短く、キャパシタの寿命、 ひいてはキャパシタを含むIC等の半導体装置の寿命が 短くなるという問題がある。

【0006】この発明は、上述した従来技術の問題点に 鑑みてなされたものであり、3層構造の場合には、所定 の膜厚で従来より大きな静電容量が確保でき、かつ、良 20 好な絶縁性を保つことができるキャパシタ絶縁膜の構 造、2層構造の場合には、薄型化した場合にも耐久性の 高いキャパシタ絶縁膜の製造方法を提供することを目的 とする。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】この発明にかかる半導体 装置の3層構造のキャパシタ絶縁膜は、シリコン酸化膜 とシリコン窒化膜とから構成され、下層、上層の電極間 に配置される半導体装置のキャパシタ絶縁膜において、 下層電極に、第1のシリコン窒化膜、シリコン酸化膜、 第2のシリコン窒化膜を順に積層して構成されることを 特徴とする。このような絶縁膜は、下層電極上に第1の シリコン窒化膜を形成する段階と、第1のシリコン窒化 膜上にシリコン酸化膜を形成する段階と、シリコン酸化 膜上に第2のシリコン窒化膜を形成する段階とを経て形 成される。

【0008】上記の構成では、シリコン酸化膜の厚さが 3 nm以上であることが望ましく、また、第1、第2の シリコン窒化膜の膜厚がほぼ等しいことが望ましい。第 1のシリコン窒化膜は、下層電極を熱窒化した後、LP 40 CVD法によりシリコン窒化膜を堆積することにより形 成することができ、あるいは、ロードロック式のLPC VD法によりシリコン窒化膜を堆積することにより形成 することができる。さらに、シリコン酸化膜を形成する 段階では、CVD法によりシリコン酸化膜を堆積した 後、酸化雰囲気中でアニールすることが望ましく、アン モニアガス中でアニールした後、酸化雰囲気中でアニー ルすればより望ましい。

【0009】また、この発明にかかる半導体装置の2層 構造のキャパシタ絶縁膜の製造方法は、下層電極上にジ 50

クロールシランとアンモニアとを原料としてLPCVD 法により600~700℃の範囲、望ましくは650~ 700℃の範囲でシリコン窒化膜を形成する段階と、こ のシリコン窒化膜上にシリコン酸化膜を形成する段階と を有することを特徴とする。

【0010】さらに、この発明にかかる半導体装置の2 層構造のキャパシタ絶縁膜の他の製造方法は、下層電極 上にジクロールシランとアンモニアとを原料としてLP CVD法によりジクロールシランに対するアンモニアの 流量比が1~5の範囲でシリコン窒化膜を形成する段階 と、このシリコン窒化膜上にシリコン酸化膜を形成する 段階とを有することを特徴とする。

#### [0011]

【発明の実施の形態】以下、この発明にかかる半導体装 置のキャパシタ絶縁膜、およびその製造方法の実施形態 を説明する。実施形態1のキャパシタ絶縁膜を含む半導 体装置のキャパシタは、図1に示されるように、基板1 上に高濃度に不純物を含んだポリシリコンにより下層電 極2を形成し、この下層電極2上に3層構造の絶縁膜3 を形成し、最後に絶縁膜3上に上層電極4を下層電極2 と同じく不純物を含むポリシリコンにより形成すること により構成されている。なお、電極2,4は、シリコン により形成してもよい。

【0012】絶縁膜3は、下層電極2側から順に、第1 のシリコン窒化膜(Si3N4)3a、シリコン酸化膜(SiO2) 3b、第2のシリコン窒化膜(Si3M)3cが重ねて構成 されるN/O/Nの3層構造である。シリコン酸化膜3 bの膜厚は3nm以上確保されており、第1、第2のシ リコン窒化膜3a,3cの膜厚はほぼ等しくなるよう設 30 定されている。

【0013】シリコン窒化膜はシリコン酸化膜と比較し て高い緻密性と硬度を持ち、不純物やガスに対するブロ ック性が高く、凹凸に強いという特性を持っている。し たがって、実施形態1のように電極に接する位置にシリ コン窒化膜3a,3cを設けることにより、電極2,4 に含まれる不純物の絶縁膜3内への拡散を防ぐことがで きると共に、外部から加えられる機械的な応力に対する 耐性も強くなり、不純物の混入や機械的なストレス、電 極の凹凸形状による絶縁膜の特性の劣化を防ぐことがで きる。

【0014】キャパシタの静電容量は電極間の距離に反 比例し、絶縁膜の誘電率に比例するため、静電容量を大 きくするためには絶縁膜を薄くし、絶縁膜の誘電率を高 めればよいことになる。シリコン酸化膜の誘電率3.9 に対してシリコン窒化膜の誘電率は6.9と高いため、 実施形態1のように絶縁膜3中に占める窒化膜の割合を 大きくすることにより、絶縁膜の平均誘電率を高めるこ とができ、従来と同じ厚さでも静電容量を大きく確保す ることができる。

【0015】また、第1、第2のシリコン窒化膜3a,

3 cの膜厚をほぼ等しく設定することにより、極性依存 性をなくすことができる。 図2のバンド図に示されるよ うに、シリコン窒化膜中の電流の伝導はプールフレンケ ル型の正孔が主であるため、下層電極(カソード)2、上 層電極(アノード)4の両極側にシリコン窒化膜3a,3 cを有することにより、負バイアス、正バイアスいずれ の場合にも電子の伝導が抑えられる。加えて、シリコン 酸化膜3bの膜厚が3nm以上あるために正孔の伝導は シリコン酸化膜3 bにより抑えられる。このように電 子、正孔の伝導が共に抑えられるため、リーク電流を抑 10 ルをした後に、上記の酸化雰囲気によりアニールするよ 制することができる。

【0016】次に、実施形態1のキャパシタの形成方法 について説明する。キャパシタを含むウェーハは、CV D装置のチャンバ内でモノシラン(Silk)を原料とする低 圧化学気相成長法(LPCVD法)により600℃前後で 処理され、表面に下層電極2に相当するポリシリコンの 層が形成される。

【0017】下層電極2が形成されたウェーハは、アン モニア(NHs)を用いて急速熱処理(Rapid Thermal Proces s; RTP)により800℃以上の温度で窒化される。熱窒 化により表面にシリコン窒化膜の薄い層が形成されたウ ェーハは、CVD装置のチャンバ内に配置され、ジクロ ールシラン(SilbCl2)とアンモニア(Nb)とを原料として LPC VD法により700~750℃で処理され、所定 の膜厚に達するまでシリコン窒化膜が蓄積される。

【0018】熱窒化のみで所定の膜厚の窒化膜を形成し ようとすると、高温で長時間の熱処理が必要となる。一 方、RTPを経ずに通常のLPCVD法により処理する と、窒化膜が形成される前にポリシリコン層の表面が酸 化し、下層電極2とシリコン窒化膜3aとの間に酸化膜 30 が形成される。このため、一旦RTPで薄い窒化膜を形 成した後、LPCVD法により膜を成長させている。

【0019】なお、ロードロック式のLPCVD装置を 用いる場合には、RTPを経なくとも下層電極2上に酸 化膜を形成することなくシリコン窒化膜3aを形成する ことができる。この場合にも、チャンバ内でジクロール シラン(SiH2Cl2)とアンモニア(NH3)とを原料としてLP CVD法により700~750℃で処理され、ポリシリ コン層の上に第1のシリコン窒化膜(Si3N4)3aが形成 される。

【0020】次に、第1のシリコン窒化膜3aが形成さ れたウェーハは、CVD装置のチャンバ内に配置され、 モノシラン(SiHa)と酸化窒素(N2O)とを原料としてLP CVD法により700~800℃で処理され、第1のシ リコン窒化膜3aの上にシリコン酸化膜(SiO2)3bが形 成される。シリコン酸化膜3 bは、テトラエチルオルソ シリケート(Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate; TEOS)の熱分 解を用いてLPCVD法により600~700℃で処理 することにより形成することもできる。

法により形成した場合には、膜が疎であり、欠陥を含む 可能性があるため、ウェーハはシリコン酸化膜3 bの形 成後にアニール装置で処理される。アニールは、酸素(0 2)、あるいは酸化窒素(N2O)を含む酸化雰囲気中で行わ れる。このとき、アニール温度を800℃程度に設定し ておくと、膜厚の増加を防ぐことができる。また、雰囲 気に酸化窒素(N2O)が含まれる場合には、シリコン酸化 膜3b中の未結合手を低温で短時間のうちに解消するこ とができる。なお、アンモニア(NHs)ガスの中でアニー うにしてもよい。

【0022】シリコン酸化膜3bは、上記のようなCV D法により形成する他、熱酸化装置を用いて形成しても よい。 熱酸化による場合には、800~950℃のウェ ット雰囲気で第1のシリコン窒化膜3 aの表面を酸化さ せてシリコン酸化膜3 bを形成する。ただし、この場合 には、第1のシリコン窒化膜3aの膜厚の約1/2が酸 化膜に転換されるため、この転換される膜厚を考慮に入 れて、第1のシリコン窒化膜3 aの形成時の厚さを最終 20 的な厚さより厚く設定しておく必要がある。

【0023】シリコン酸化膜3bが形成されたウェーハ は、CVD装置のチャンバにセットされ、ジクロールシ ラン(SiHzCl2)とアンモニア(NH2)とを原料としてLPC VD法により700~750℃で処理される。これによ り、シリコン酸化膜3 bの上に第2のシリコン窒化膜(S i3N4)3cが形成される。第2のシリコン窒化膜3cが 形成されたウェーハは、最後にCVD装置のチャンバ内 でモノシラン(Silla)を原料とするLPCVD法により6 00℃前後で処理され、表面に上層電極4に相当するボ リシリコンの層が形成される。

【0024】図3は、上述した実施形態1の実施例2例 と従来のO/N/Oの3層構造の比較例とを対象に実施 した経時破壊(TDDB)試験の結果を示すグラフであ る。試験は、電界12.5MV/cm、電極の面積0. 14mm2の条件下で行われており、グラフはストレス 時間(横軸、単位:秒)に対するキャパシタの累積不良率 (縦軸、単位:%)を示している。

【0025】実施例1は、上述した何通りかの製法のう ち、RTPにより1.6nmの窒化膜を形成した後にL 40 PCVD法により3.9 n mの窒化膜を堆積して第1の シリコン窒化膜3aを形成し、CVD法によりシリコン 酸化膜を8.1nm形成して酸化雰囲気中でアニール し、LPC VD法により5.5nmの第2のシリコン窒 化膜3cを形成して構成されている。

【0026】実施例2は、実施例1のシリコン酸化膜3 bの形成後にアンモニア(NH3)ガスの中で850℃で6 0秒アニールし、さらに酸化雰囲気(酸素(0₂))中で85 0℃で60秒アニールして形成されている。第1、第2 のシリコン窒化膜3a,3cの形成、各膜厚は実施例1

【0021】上記のようにシリコン酸化膜3bをCVD 50 と同一である。比較例は、下層電極側から5.5nmの

7

シリコン酸化膜、8.1nmのシリコン窒化膜、5.5 nmのシリコン酸化膜が順に積層して形成された絶縁膜 を有している。

【0027】図3に示されるとおり、絶縁膜がN/O/ Nの3層で構成される実施形態1のいずれの実施例も、 O/N/Oの3層構造の比較例よりも寿命が長く、初期 不良の発生率も低くなる。また、シリコン酸化膜3bの アニールに際し、最初にアンモニアを用いて処理した後 に酸化雰囲気中で処理することにより、アンモニアによ る処理を経ずに酸化雰囲気中で処理するよりも寿命が延 10 びることが理解できる。

【0028】図4は、実施形態2のキャパシタを示す。 実施形態2では、下層電極2と上層電極4との間に配置 された絶縁膜6が、下層電極2個から順に、シリコン窒 化膜6aとシリコン酸化膜6bとのN/Oの2層構造で 構成されている。シリコン窒化膜6aが先に形成される 点が従来例の2層構造の絶縁体とは異なる。

【0029】実施形態2のキャパシタの形成方法を説明 する。下層電極2は、実施形態1と同様に、CVD装置 のチャンバ内でモノシラン(Silly)を原料とするLPCV 20 示されるように、流量比が約0.7よりも小さいとき、 D法により600℃前後で処理して形成されるポリシリ コン層である。下層電極2が形成されたウェーハは、ロ ードロック式のLPCVD装置のチャンバ内に配置さ れ、ジクロールシラン(SiH2Cl2)とアンモニア(NH3)とを 原料としてLPCVD法により処理され、シリコン窒化 膜6 aが形成される。シリコン窒化膜6 aの形成時のチ ャンバー内の温度は600~700℃、ガスの流量比(N H<sub>3</sub>/SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)は1~5の範囲内で設定される。

【0030】シリコン酸化膜6bは、熱酸化装置を用 い、800~950℃のウェット雰囲気でシリコン窒化 30 膜3aの表面を酸化させて形成される。上層電極4は、 下層電極2と同様にLPCVD法により600℃前後で 処理して形成されるポリシリコン層である。

【0031】実施形態2の特徴は、シリコン窒化膜6a の形成時の温度を600~700℃の範囲とすること と、その際のガスの流量比(NHs/SiHzCl2)を1~5の範 囲内で設定したことにある。 絶縁膜6の厚さが5 n m程 度である場合、上記の条件を満たすことにより絶縁膜の 寿命を10年以上にすることができる。

【0032】図5は、実施形態2に示す2層構造でシリ コン窒化膜6aの形成条件を変化させて実施した経時破 壊(TDDB)試験の結果を示すグラフであり、(A)は形 成温度を変化させた場合、(B)はガスの流量比(NH3/SiH 2Cl2)を変化させた場合を示す。試験では、絶縁膜6の 厚さを4.5 nm、電極の面積0.1 mm²とし、上層 のシリコン酸化膜6bは800℃、30分のウェット雰 囲気で形成されることを前提としている。試験は、高電 圧を印加した加速試験として実行されており、図6に示 すように各種の電圧での寿命(破壊するまでの時間)をプ ロットし、これを外挿することにより半導体装置の電源 50 lz)を1~5の範囲内で設定することにより、膜厚5 n

電圧3Vの半分、一般にキャパシタに印加される電圧 1.5Vでの寿命を予測している。

【0033】形成温度を変化させる試験では、流量比(N lb/SilbCl2)は5に設定されている。図5(A)に示され るとおり、窒化膜形成時の温度が720℃程度より高く なると、寿命が10年より短くなる。形成温度が低いほ ど寿命は長くなるが、ジクロールシランとアンモニアと の反応の下限温度が約600°Cであるため、これより低い 温度では窒化膜を形成できない。そこで、形成温度は上 限に多少の余裕を見て600~700℃の範囲にあるこ とを条件としている。ただし、膜の形成速度は温度が高 いほど早い、例えば、5nmのシリコン窒化膜を形成す る際に、600℃では約90分、650℃では約40 分、680℃では約30分となる。したがって、600 ~700℃の範囲の中でも650℃以上、できれば68 0℃程度に設定すると、寿命と膜形成にかかる時間との バランスをとることができる。

【0034】形成時のガス流量比を変化させる試験で は、形成温度は680℃に設定されている。図5(B)に および約8よりも大きいときには寿命が10年より短く なる。そこで、上限、下限に多少の余裕を見て、流量比 が1~5の範囲にあることを条件としている。なお、流 量比が下限より小さくなると、シリコン窒化膜6a中の シリコンの濃度が高くなり、熱酸化によりシリコン酸化 膜6bを形成する際に、局部的に酸化が速く進む場合が ある。このような場合には、酸化が速く進んだ部分でシ リコン窒化膜に孔があいてその部分もシリコン酸化膜に 転換されるため、絶縁膜6の絶縁性が劣化し、かつ、静 電容量が減少する。

#### [0035]

【発明の効果】以上説明したように、この発明のN/O /Nの3層構造の絶縁膜を用いた場合には、電極に含ま れる不純物の絶縁膜内への拡散を防ぐことができると共 に、外部から加えられる機械的な応力、電極の凹凸形状 に対する耐性も強くなり、不純物の混入や機械的なスト レスによる絶縁膜の特性の劣化を防ぐことができる。ま た、誘電率の高い窒化膜の占める割合が大きくなるた め、絶縁膜の平均誘電率を高めることができ、従来と同 じ膜厚でもより大きな静電容量を確保することができ る。さらに、第1、第2のシリコン窒化膜の膜厚をほぼ 等しく設定した場合には、極性依存性をなくすことがで き、加えて、シリコン酸化膜の膜厚を3nm以上に設定 することにより、リーク電流を抑制することができる。 【0036】また、この発明の方法によりN/Oの2層 構造の絶縁体を形成した場合には、ジクロールシランと アンモニアとを用いてLPCVD法によりシリコン窒化 膜を形成する際に、反応温度を600~700℃の範囲 とすること、および/または、ガスの流量比(NHz/SiHzC 9

m程度の絶縁膜の寿命を10年以上と長くすることがで き、キャパシタの寿命、ひいてはキャパシタを含む半導 体装置の寿命を長くすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施形態1にかかるキャパシタ絶縁膜を有す るキャパシタの構造を示す概念図。

【図2】 実施形態1にかかるキャパシタ絶縁膜を有す るキャパシタの負バイアス、正バイアス時のバンド図。

【図3】 実施形態1にかかるキャパシタ絶縁膜の実施 例1、2と比較例とにつき、ストレス時間に対する累積 10 3 a 第1のシリコン窒化膜 不良率を示すグラフ。

【図4】 実施形態2にかかるキャパシタ絶縁膜を有す るキャパシタの構造を示す概念図。

【図5】 実施形態2の構成で、(A)窒化膜の形成温 度、(B)ガスの流量比をそれぞれ変化させた際の寿命の 変化を示すグラフ。

10

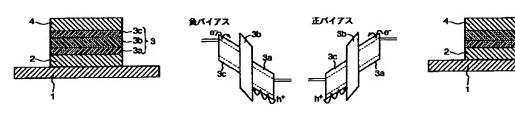
【図6】 実施形態2の構成に対する寿命試験におい て、高電圧での加速試験による結果に基づいて電圧1. 5Vでの寿命を予測する際の外挿の様子を示すグラフ。 【符号の説明】

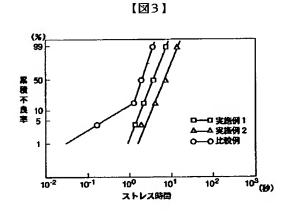
- 2 下層電極
- 3 絶縁膜
- - 3b シリコン酸化膜
  - 3c 第2のシリコン窒化膜
  - 4 上層電極

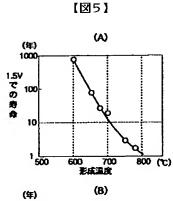
【図1】

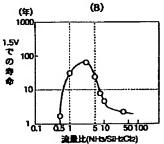
【図2】

【図4】









【図6】

